

**PHOTOGRAPHIC SUBSTRATE WITH UNDERCOAT LAYER**

**Patent number:** JP9068777  
**Publication date:** 1997-03-11  
**Inventor:** NAKAJIMA AKIHISA; TAKADA MASATO; SANPEI TAKESHI; KURACHI IKUO; YAMAUCHI MASAYOSHI  
**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND  
**Classification:**  
- international: G03C1/795; C08J7/00; C08J7/04; G03C1/81; G03C1/93; G03C1/795; C08J7/00; G03C1/81; G03C1/91; (IPC1-7): G03C1/93; C08J7/00; C08J7/04; G03C1/795; G03C1/81  
- european:  
**Application number:** JP19950223166 19950831  
**Priority number(s):** JP19950223166 19950831

**Report a data error here**

**Abstract of JP9068777**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To simultaneously improve the adhesiveness of a substrate to a silver halide photographic layer and blocking resistance and to obtain a silver halide photographic sensitive material having improved adhesiveness of syndiotactic polystyrene having satisfactory dimensional properties but low adhesiveness to the photographic layer. **SOLUTION:** In a substrate with an undercoat layer made practically of a hydrophobic polymer on the base made of a thermoplastic resin, the hydrophobic polymer is a mixture of a hydrophobic polymer having  $\geq 25$  deg.C glass transition temp. (Tg) with a hydrophobic polymer having  $\leq 20$  deg.C Tg. After coating with the hydrophobic polymer layer, stretching in at least a uniaxial direction and heat fixation are carried out. The substrate is heat-treated at a temp. between 40 deg.C and the Tg of the base for 1min to 1,500hr after film formation. Before coating with the hydrophobic polymer layer, corona discharge treatment, UV treatment, glow discharge treatment or flame treatment is carried out.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-68777

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/93			G 0 3 C 1/93	
C 0 8 J 7/00	3 0 1		C 0 8 J 7/00	3 0 1
	3 0 2			3 0 2
7/04	C E T		7/04	C E T G
	C F D			C F D G
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 26 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-223166

(22) 出願日 平成7年(1995)8月31日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 中島 彰久

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 高田 昌人

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 三瓶 武司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 下引層を有する写真用支持体

(57) 【要約】

【目的】 支持体とハロゲン化銀写真層との接着性と耐ブロッキング性改良を同時に満たし、寸法性がよいが、接着性が低いSPSと写真層との接着性の改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】 熱可塑性樹脂からなる基体上に実現的に疎水性ポリマーからなる下引層を有する支持体において、該疎水性ポリマーがT<sub>g</sub>25℃以上の疎水性ポリマーとT<sub>g</sub>20℃以下の疎水性ポリマーとの混合物であること、該疎水性ポリマー層を塗設したのちに少なくとも一軸方向に延伸し熱固定すること、該支持体が製膜後40℃～該基体のT<sub>g</sub>以下の温度で1分以上1500時間以内熱処理されることが、該疎水性ポリマー層を塗設する前に、コロナ放電処理、紫外線処理、グロー放電処理または火炎処理することを特徴とする支持体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂からなる基体上に実質的に疎水性ポリマーからなる下引層を有する支持体において、該疎水性ポリマーがTg 25℃以上の疎水性ポリマーとTg 20℃以下の疎水性ポリマーとの混合物であることを特徴とする写真用支持体。

【請求項2】 前記下引層を塗設したのちに少なくとも一軸方向に延伸し熱固定することを特徴とする請求項1記載の写真用支持体。

【請求項3】 前記基体が製膜後、40℃～該基体のTg以下の温度で1分以上1500時間以内熱処理されることを特徴とする請求項1記載の写真用支持体。

【請求項4】 前記支持体が製膜後、40℃～該基体のTg以下の温度で1分以上1500時間以内熱処理されることを特徴とする請求項2記載の写真用支持体。

【請求項5】 前記下引層を塗設する前に、基体表面をコロナ放電処理、紫外線処理、グロー放電処理または火炎処理することを特徴とする前記請求項1～4のいずれか1項に記載の写真用支持体。

【請求項6】 前記疎水性ポリマーの混合物の少なくとも一方が水分散性スチレン-ブタジエン系ゴムであることを特徴とする前記請求項1～5のいずれか1項に記載の写真用支持体。

【請求項7】 前記疎水性ポリマーの混合物の少なくとも一方が水分散性ポリエステルであることを特徴とする前記請求項1～5のいずれか1項に記載の写真用支持体。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の写真用支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀写真感光層を塗設することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項9】 前記写真用支持体の基体がポリエステルであることを特徴とする前記請求項8記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項10】 前記写真用支持体の基体がシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体または共重合体からなることを特徴とする前記請求項8記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、支持体の接着性とブロッキング性の改良に関し、さらにはハロゲン化銀写真感光材料、特に支持体とその上に塗設された写真感光層との接着性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】本発明は、更に寸法安定性が高い支持体を写真感光材料に適用するための技術に関する。

## 【0003】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料は、通常ポリエステルや3酢酸セルロースの様な疎水性のポリマーフ

ィルム上に、ゼラチン等の親水性コロイドをバインダーとする写真層を設けているために、支持体と写真層との良好な接着性を達成する技術が要求される。

【0004】この様な支持体と写真層との接着性を改良するための手段として支持体の下引層を設ける方法が知られている。

【0005】下引層としては、スチレン-ブタジエン系共重合体、塩化ビニル系重合体、アクリル酸系共重合体、ポリエステル系共重合体、酢基系共重合体、無水マレイン酸系共重合体、等の素材が用いられている。

【0006】下引層の役割として、親水性である写真層と疎水性である支持体とを接着させる役割が必要となる。ところで、近年特に印刷感材において機械化が進みロールフィルムの巻きだしのトラブルが増えてきている。これは、製膜や下引工程のようなTgを越える熱工程を熱可塑性の樹脂フィルムが通ると巻くせがつきやすい性質となるため、これを抑えるために米国特許4,141,735号に記載のように、Tg以下の熱処理を行い強制的に経時させ巻くせがつきにくなる様な技術が着目されてきている。

【0007】この場合、接着する下引層は、逆に熱によりブロッキングを生じるという問題が出てきてしまう。

【0008】このように、接着とブロッキングは相反する性能であり、それを両立させる技術が望まれていた。

【0009】又印刷感材においては、寸法安定性の問題が常にある。これに対しては、防水層例えばポリ塩化ビニリデン等からなる層を中間層（下引層）として支持体に設け、支持体の吸水を防ぐことにより寸法安定性を向上させる方法が提案され実施されている。

【0010】しかし、ポリ塩化ビニリデンを支持体に設けた場合には、長期間の保存により徐々に脱塩素化が進みそのために画像が黄変する、製膜時に端部を回収して再利用する際に、同じく脱塩素化して支持体自身が、黄変してしまう、廃棄の際には、支持体を解重合して回収しようとする際に、コンタミとなり再利用できないだとか焼却の際に、塩素が発生するために環境に問題が出てしまう、などなどの問題点がある。

【0011】一方、特開平3-131843号で提案されている主鎖の主たる連鎖がラセモであるポリスチレン（いわゆるシンジオタクチックポリスチレン、以後、SPSとも言う。）は、従来のポリスチレンの問題点であった結晶性がないために熱に対しての寸法安定性がないという欠点を解決した画期的な支持体であった。

【0012】ところが公開された発明を用いて、ハロゲン化銀写真感光材料を作成したところ自動現像機により乳剤層のはがれが起きるなど問題があり新たに接着層の開発の必要性があった。

## 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、支持体とハロゲン化銀写真層との接着性と耐ブロッ

キング性改良を同時に満たした下引層の開発にある。本発明の第二の目的は寸法性がよいが、接着性が低いSPSと写真層との接着性の改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0014】本発明は、更に寸度安定性が高い支持体を写真感光材料に適用するための技術の発明に関する。

【0015】

【課題を解決するための手段】

1) 熱可塑性樹脂からなる基体上に、実質的に疎水性ポリマーからなる下引層を有する支持体において、該疎水性ポリマーがTg 25℃以上の疎水性ポリマーとTg 20℃以下の疎水性ポリマーとの混合物であることを特徴とする写真用支持体。

【0016】2) 前記下引層を塗設したのちに少なくとも一軸方向に延伸し熱固定することを特徴とする1)記載の写真用支持体。

【0017】3) 前記基体が製膜後、40℃～該基体のTg以下の温度で1分以上1500時間以内熱処理されることを特徴とする1)記載の写真用支持体。

【0018】4) 前記支持体が製膜後、40℃～該基体のTg以下の温度で1分以上1500時間以内熱処理されることを特徴とする2)記載の写真用支持体。

【0019】5) 前記下引層を塗設する前に、基体表面をコロナ放電処理、紫外線処理、グロー放電処理または火炎処理することを特徴とする前記1)～4)のいずれか1項に記載の写真用支持体。

【0020】6) 前記疎水性ポリマーの混合物の少なくとも一方が水分散性スチレン-ジエン系ゴムであることを特徴とする前記1)～5)のいずれか1項に記載の写真用支持体。

【0021】7) 前記疎水性ポリマーの混合物の少なくとも一方が水分散性ポリエステルであることを特徴とする前記1)～5)のいずれか1項に記載の写真用支持体。

【0022】8) 前記1)～7)のいずれか1項に記載の写真用支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀写真感光層を塗設することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0023】9) 前記写真用支持体の基体がポリエステルであることを特徴とする前記8)記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0024】10) 前記写真用支持体の基体がシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体または共重合体からなることを特徴とする前記8)記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0025】以下、本発明を詳細に説明する。

【0026】本発明に用いられる支持体としては、光透過性、非透過性のどちらのものでもよいが、本発明の目的には、好ましくは光透過性のプラスチック支持体である。

【0027】プラスチック支持体を形成する熱可塑性樹脂からなる基体としては、ポリエステル化合物、シンジオタクチックポリスチレン化合物等からなる支持体が好ましく用いられる。

【0028】本発明においては、延伸のポリエステルフィルムが好ましく、特に二軸延伸ポリエステルフィルムが好ましい。これらのポリエステルは、特に限定されるものではないが、ジカルボン酸成分とジオール成分を主要な構成成分とするフィルム形成性を有するポリエステルである。

【0029】主要な構成成分のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニレーテルジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルチオエーテルジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸などを挙げることができる。また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシエチルエーテル、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ハイドロキノン、シクロヘキサンジオールなどを挙げることができる。これらを主要な構成成分とするポリエステルの中でも透明性、機械的強度、寸法安定性などの点から、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸及び/または2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジオール成分として、エチレングリコール及び/または1,4-シクロヘキサンジメタノールを主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。中でも、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレン-2,6-ナフタレートと2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールからなる共重合ポリエステル、およびこれらのポリエステルの二種以上の混合物を主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。ポリエステルに対してエチレンテレフタレートユニットまたはエチレン-2,6-ナフタレートユニットが70重量%以上含有していると、透明性、機械的強度、寸法安定性などに高度に優れたフィルムが得られる。ポリエチレンテレフタレートを主構成成分とするフィルムに比べポリエチレン-2,6-ナフタレートを主構成成分とするフィルムの方が機械的強度や耐熱性に優れていることは良く知られている。一方、ポリエチレン-2,6-ナフタレートを主構成成分とするフィルムには、蛍光を発光する性質や樹脂の価格が高いなどの不利な面もある。従って、使用される目的に応じて、通常は

ポリエチレンテレフタレートの主構成成分とするフィルムを使用し、特に高度に薄膜化が必要な場合や高い温度で酷使されるような場合はポリエチレン-2, 6-ナフタレートの主構成成分とするフィルムを使用すれば良い。さらに両者を混合することによりお互いの欠点を補うことができる。

【0030】本発明に好ましく用いられる二軸延伸ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、本発明の効果を阻害しない範囲で、さらに他の共重合成分が共重合されていても良いし、他のポリエステルが混合されていても良い。これらの例としては、先に挙げたジカルボン酸成分やジオール成分、またはそれらから成るポリエステルの挙げることができる。

【0031】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムには、必要に応じて易滑性を付与することもできる。易滑性付与手段としては、特に限定はないが、ポリエステルに不活性無機粒子を添加する外部粒子添加方法、ポリエステルの合成時に添加する触媒を析出させる内部粒子析出方法、あるいは界面活性剤などをフィルム表面に塗布する方法などが一般的である。これらの中でも、析出する粒子を比較的小さくコントロールできる内部粒子析出方法が、フィルムの透明性を損なうことなく易滑性を付与できるので好ましい。触媒としては、公知の各種触媒が使用できるが、特にCa、Mnを使用すると高い透明性が得られるので好ましい。これらの触媒は一種でも良いし、二種以上を併用しても良い。

【0032】二軸延伸ポリエステルフィルムは異種のポリエステルからなる多層構成であっても良い。例えば、エチレンテレフタレートユニットまたはエチレン-2, 6-ナフタレートユニットを主構成成分とするポリエステルからなる層をA層、他のポリエステルからなる層をB層あるいはC層とした場合、A層とB層とからなる二層構成でも良いし、A層/B層/A層、A層/B層/C層、B層/A層/B層またはB層/A層/C層などの三層構成でも良い。さらに四層以上の構成ももちろん可能であるが、製造設備が複雑になるので実用上あまり好ましくない。A層の厚みは、ポリエステルフィルムの全体の厚みに対し、30%以上の厚みであることが好ましく、さらに50%以上の厚みであることが好ましい。

【0033】B層あるいはC層を構成するポリエステルとして、透明性、機械的強度、寸法安定性などの優れたポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートあるいは他のホモポリエステル、あるいは他の共重合ポリエステルを用いることで、フィルム全体の透明性、機械的強度、寸法安定性などを向上することができる。

【0034】さらに、二軸延伸ポリエステルフィルムが多層構成を有する場合は、上記の酸化防止、ライトバイピング防止、易滑性などの機能付与、または上記以外の各種添加剤の添加は、表面層のみに行えばよいので、フィルムの透明性を高く維持できる。ポリエステルフィル

ムには、さらにその両側に他のポリエステルからなる層を積層することにより、フィルム表面へのオリゴマー析出を高度に防止することができる。この時、両側に積層される他のポリエステル(ポリエステルD)からなる層を構成するポリエステルとしては、前述のポリエステルの用いることが好ましい。ポリエステルDのTgは、内層のポリエステルのTgより高いことが好ましい。ポリエステルDのTgは、内層のポリエステルのTgより5℃以上、さらに15℃以上高いことが好ましい。また、ポリエステルDからなる層の厚さは、フィルムの吸水性を維持するため、ある範囲で薄いことが必要であり、0.05~10μmが好ましい。

【0035】二軸延伸ポリエステルフィルムの原料のポリエステルの合成方法は、特に限定があるわけではなく、従来公知のポリエステルの製造方法に従って製造できる。例えば、ジカルボン酸成分をジオール成分と直接エステル化反応させる直接エステル化法、初めにジカルボン酸成分としてジアルキルエステルを用いて、これとジオール成分とでエステル交換反応反応させ、これを減圧下で加熱して余剰のジオール成分を除去することにより重合させるエステル交換法を用いることができる。この際、必要に応じてエステル交換触媒あるいは重合反応触媒を用い、あるいは耐熱安定剤を添加することができる。また、合成時の各過程で着色防止剤、酸化防止剤、結晶核剤、すべり剤、安定剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、粘度調節剤、消泡剤、透明化剤、帯電防止剤、pH調整剤、染料、顔料などを添加させてもよい。

【0036】次にポリエステルフィルムの製造方法について説明する。

【0037】未延伸シートを得る方法および縦方向に一軸延伸する方法は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、原料のポリエステルのベレット状に成型し、熱風乾燥または真空乾燥した後、溶融押出し、Tダイよりシート状に押出して、静電印加法などにより冷却ドラムに密着させ、冷却固化させ、未延伸シートを得る。次いで、得られた未延伸シートを複数のロール群および/または赤外線ヒーターなどの加熱装置を介してポリエステルのガラス転移温度(Tg)からTg+100℃の範囲内に加熱し、一段または多段縦延伸する方法である。延伸倍率は、通常2.5倍~6倍の範囲で、続く横延伸が可能な範囲とする必要がある。シートが多層構成の場合の延伸温度の設定は各構成層のポリエステルのTgのなかで最も高いTgを基準にすることが好ましい。

【0038】この際、ポリエステルの積層する場合も、従来公知の方法でよい。例えば、複数の押出機およびフィードブロック式ダイあるいはマルチマニフォールド式ダイによる共押出法、積層体を構成する単層フィルムまたは積層フィルム上に積層体を構成するその他の樹脂を押出機から溶融押出し、冷却ドラム上で冷却固化させる

押出ラミネート法、積層体を構成する単層フィルムまたは積層フィルムを必要に応じてアンカー剤や接着剤を介して積層するドライラミネート法などが挙げられる。中でも、製造工程が少なくすみ、各層間の接着性が良好な共押出法が好ましい。

【0039】次に、上記の様にして得られた縦方向に一軸延伸されたポリエステルフィルムを、 $T_g \sim T_m$ （溶融温度） $-20^\circ\text{C}$ の温度範囲内で、横延伸し、次いで熱固定する。横延伸倍率は通常3～6倍であり、また、縦、横延伸倍率の比は、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整する。本発明の場合、巾方向の弾性率が長手方向の弾性率より大きくなるようにする。使用目的に応じて変化させても良い。この時、2つ以上に分割された延伸領域で温度差を1～50℃の範囲で順次昇温しながら横延伸すると巾方向の物性の分布が低減でき好ましい。さらに横延伸後、フィルムを、その最終横延伸温度以下で $T_g - 40^\circ\text{C}$ 以上の範囲に0.01～5分間保持すると巾方向の物性の分布がさらに低減でき好ましい。

【0040】熱固定は、その最終横延伸温度より高温で、 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で通常0.5～300秒間熱固定する。この際、2つ以上に分割された領域で温度差を1～100℃の範囲で順次昇温しながら熱固定することが好ましい。

【0041】熱固定されたフィルムは通常 $T_g$ 以下まで冷却され、フィルム両端のクリップ把持部分をカットし巻き取られる。この際、最終熱固定温度以下、 $T_g$ 以上の温度範囲内で、巾方向及び／または長手方向に0.1～10%弛緩処理することが好ましい。また、冷却は、最終熱固定温度から $T_g$ までを、毎秒100℃以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。冷却、弛緩処理する手段は特に限定はなく、従来公知の手段で行えるが、特に複数の温度領域で順次冷却しながら、これらの処理を行うことが、フィルムの寸法安定性向上の点で好ましい。なお、冷却速度は、最終熱固定温度を $T_1$ 、フィルムが最終熱固定温度から $T_g$ に達するまでの時間をもとしたとき、 $(T_1 - T_g) / t$ で求めた値である。

【0042】これら熱固定条件、冷却、弛緩処理条件のより最適な条件は、フィルムを構成するポリエステルにより異なるので、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整することにより決定すればよい。

【0043】また、上記フィルム製造に際し、延伸の前および／または後で帯電防止層、易滑性層、接着層、バリアー層などの機能性層を塗設してもよい。この際、コロナ放電処理、薬液処理などの各種表面処理を必要に応じて施すことができる。さらに、強度を向上させる目的で、多段縦延伸、再縦延伸、再縦横延伸、横・縦延伸など公知の延伸フィルムに用いられる延伸を行うこともできる。もちろんカットされたフィルム両端のクリップ把

持部分は、粉碎処理された後、あるいは必要に応じて造粒処理や解重合・再重合などの処理を行った後、同じ品種のフィルム用原料としてまたは異なる品種のフィルム用原料として再利用してもよい。

【0044】本発明において、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）を主成分とするフィルムとは、立体規則性構造（タクティシティー）が主としてシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合で形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、主鎖の主たる連鎖が、ラセモ連鎖であるスチレン系重合体あるいは、それを含む組成物であり、スチレンの単独重合体であれば、特開昭62-117708号記載の方法で重合することが可能であり、またその他の重合体については、特開平1-46912号、同1-178505号等に記載された方法により重合することにより得ることができる。

【0045】そのタクティシティーは同位体炭素による、核磁気共鳴法（ $^{13}\text{C}$ -NMR法）により定量される。 $^{13}\text{C}$ -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位が存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示することができるが、本発明に言う主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常ラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミトリアッド60%以上、好ましくは75%以上、若しくはラセミペンタッド30%以上、好ましくは50%以上であることが好ましい。

【0046】シンジオタクチックポリスチレン系組成物を構成する重合体の具体的なモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン等のアルキルスチレン、クロロメチルスチレン、クロロスチレン等のハロゲン化（アルキル）スチレン、アルコキシスチレン、ビニル安息香酸エステル等を主成分とする単独もしくは混合物である。特に、アルキルスチレンとスチレンの共重合体は、50 $\mu\text{m}$ 以上の膜厚を有するフィルムを得るためには、好ましい組み合わせである。

【0047】本発明に好ましく用いられるシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂は、上記のような原料モノマーを重合用の触媒として、特開平5-320448号、4頁～10頁に記載の（イ）（a）遷移金属化合物及び（b）アルミノキサンを主成分とするもの、又は（ロ）（a）遷移金属化合物及び（c）遷移金属化合物と反応してイオン性錯体を形成しうる化合物を主成分とするものを用いて重合して製造することができる。

【0048】本発明フィルムに用いられるスチレン系重合体を製造するには、まず、前記スチレン系単量体を十分に精製してから上記触媒のいずれかの存在下に重合さ

せる。この際、重合方法、重合条件（重合温度、重合時間）、溶媒などは適宜選定すればよい。通常は $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度において、1秒～10時間、好ましくは1分～6時間程度重合が行われる。また、重合方法としては、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法など、いずれも用いることができるし、連続重合、非連続重合のいずれであってもよい。ここで、溶液重合にあつては、溶媒として、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素などを一種又は二種以上を組合わせて使用することができる。この場合、単量体／溶媒（体積比）は任意に選択することができる。また、重合体の分子量制御や組成制御は、通常用いられている方法によって行えばよい。分子量制御は例えば水素、温度、モノマー濃度などで行うことができる。

【0049】また、本発明の効果を損なわない程度に、これらと共重合可能な他のモノマーを共重合することはかまわない。

【0050】SPS（シンジオタクチックポリスチレン）を製膜するために用いる重合体は、重量平均分子量が10,000以上、更に好ましくは30,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものである。強度特性や耐熱性に優れたフィルムにならない場合がある。重量平均分子量の上限については、特に限定されるものではないが、1,500,000以上では延伸張力の増加に伴う破断の発生などが生じる可能性がある。即ち、SPSフィルムの分子量は、製膜される限りにおいては制限がないが、重量平均分子量で、10,000～3,000,000であることが好ましく、特に30,000～1,500,000のものが好ましい。

【0051】またこの時の分子量分布（数平均分子量／重量平均分子量）は、1.5～8が好ましい。この分子量分布については、異なる分子量のものを混合することにより調整することも可能である。更に本発明のシンジオタクチックポリスチレン系フィルムは、シンジオタクチックポリスチレン系ペレットを $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ で、1～24時間、真空下或いは、常圧下で空気又は窒素等の不活性気体雰囲気下で乾燥する。目的とする含有水分率は、特に限定されないが加水分解による機械的強度等の低下を防ぐ観点から、0.05%以下、好ましくは0.01%以下、更に好ましくは0.005%以下が良い。しかしながら目的を達成すれば、これらの方法に特に限定されるものではない。

【0052】本発明においては、SPSフィルムとしては、スチレンから作られるSPS単独であることが好ましいが、さらにSPSを含むフィルムとして、SPSに、主鎖がメソ連鎖であるアイソタクチック構造を有す

るスチレン系重合体（IPS）を混合することにより結晶化速度のコントロールが可能であり、より強固なフィルムとすることが可能である。

【0053】SPSとIPSとを混合する際には、その比はお互いの立体規則性の高さに依存するが、30：70～99：1好ましくは、50：50～98：2である。

【0054】支持体中には、本発明の目的を妨げない範囲において、機能性付与のために無機微粒子、酸化防止剤、UV吸収剤、帯電防止剤、染料、顔料、色素等を含わせることが可能である。

【0055】製膜時に押し出す方法は、公知の方法が適用出来るが、例えばTダイで押し出すことが好ましい。シンジオタクチックポリスチレンペレットを $280\sim 350^{\circ}\text{C}$ で溶融、押出して、キャストイングロール上で静電印加しながら冷却固化させて未延伸フィルムを作製する。

【0056】次にこの未延伸フィルムを2軸延伸し、2軸配向させる。延伸方法としては、公知の方法、例えば、縦延伸及び横延伸を順に行う逐次2軸延伸法のほか、横延伸・縦延伸の逐次2軸延伸法、横・縦・縦延伸法、縦・横・縦延伸法、縦・縦・横延伸法、または同時2軸延伸法等を採用することができ、要求される機械的強度や寸法安定性等の諸特性に応じて適宜選択することができる。

【0057】一般に連続生産では、長手方向とは上述の縦延伸、巾手方向とは上述した横延伸のことをいう。つまり連続生産では、最初に長手方向に、次に幅手方向に延伸を行う逐次2軸延伸方法が好ましく、この場合、縦横の延伸倍率としては、2.5～6倍で、縦延伸温度は、ポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）に依存するが、通常 $(T_g+10)^{\circ}\text{C}\sim (T_g+50)^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で延伸する。シンジオタクチックポリスチレン系フィルムの場合は、 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ 行うことが好ましい。幅手方向の延伸温度としては、長手方向より若干高くして $115\sim 160^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましい。つぎに、この延伸フィルムを熱処理する。この場合の熱処理温度としては、用途に応じて適宜変更出来る。高い収縮率を要求される収縮包装用途には $150^{\circ}\text{C}$ 以下、寸法安定性を要求される写真、印刷、医用用途には、目的に応じて適宜 $150\sim 270^{\circ}\text{C}$ の温度が採用される。

【0058】熱処理時間は、特に限定されないが通常1秒から2分程度が採用される。

【0059】必要に応じて、縦熱弛緩、横熱弛緩処理等を施してもよいことは言うまでもない。

【0060】この後にフィルムを、急冷して巻き取っても良いが、 $T_g\sim$ 熱処理温度の間で0.1分～1500時間かけて徐冷し大きな径のコアに巻取り $40^{\circ}\text{C}\sim T_g$ 間でさらに $-0.01\sim -20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の間の平均冷却速度で冷却すると、支持体に巻くせを付けにくくする効果



がある点で好ましい。もちろん40℃～T<sub>g</sub>間での熱処理は、支持体を巻とってから乳剤塗布後製法品断裁までに0.1分～1500時間恒温槽に入れて行うことが好ましい。

【0061】上述の製膜法に加えて、易滑性、接着性、帯電防止性能等の諸特性を付与するため、SPS支持体の少なくとも片面に、前述の特性等を付与したSPS支持体を積層した、SPS積層フィルムを作製することも出来る。積層の方法は、樹脂が溶融された状態で層流で積層した後、ダイより押し出すとか、冷却、固化したSPS未延伸支持体又はSPS一軸延伸支持体に、溶融SPSを押し出ラミネートし、しかる後縦・横両方向に又は、一軸延伸方向と直角方向に延伸、熱固定して得られる。SPS樹脂の押し出条件、延伸温度、延伸倍率、熱固定温度等は、SPS積層支持体の組み合わせによっては若干異なるが、最適条件を選ぶよう微調整すれば良く、大幅な変更にはならない。

【0062】勿論、積層は2層以上の積層からなり、同種ポリマーの組み合わせ（共重合ポリマーの組み合わせを含む）であっても良いし、異種ポリマーであっても良いことは言うまでもない。

【0063】上述の製膜法は、その用途、目的に応じて適宜変えられるもので、本発明はいかなる理由でも、これらの方法に限定されるものではない。

【0064】このようにして得られたシンジオタクチック・ポリスチレン系延伸フィルムの厚さは、写真感光材料の用途に応じて異なるが、0.3μm極薄のものから、医用、印刷感材用の100μm、カットフィルム用等の極厚と、多岐に亘るが、上記製膜条件は、0.3～500μmの厚さのものに有効である。

【0065】つぎに本発明の下引層に付いて説明する。下引層を塗設する際には、熱可塑性樹脂からなる基体の表面を、薬品処理（特公昭34-11031号、特公昭38-22148号、特公昭40-2276号、特公昭41-16423号、特公昭44-5116号記載）、化学的機械的粗面化処理（特公昭47-19068号、特公昭55-5104号記載）、コロナ放電処理（特公昭39-12838号、特開昭47-19824号、特開昭48-28067号記載）、火炎処理（特公昭40-12384号、特開昭48-85126号記載）、紫外線処理（特公昭36-18915号、特公昭37-14493号、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭52-25726号記載）、高周波処理（特公昭49-10687号記載）、グロー放電（特公昭37-17682号記載）、さらには、活性プラズマ処理、レーザー処理などが挙げられる。これらの処理により特公昭57-487号記載のように、基体表面と水との接触角を58°以下にする事が好ましい。

【0066】この中でもコロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理などが比較的容易に施せるので好ましい。また

接着を強固にする点で言えば、グロー放電処理が好ましい。またSPSの様な比較的帯電しやすいフィルムの場合には、塗布直前に徐電することが好ましい。

本発明の下引層は、熱可塑性樹脂からなる基体上に、実質的に疎水性ポリマーからなる下引層であって、該疎水性ポリマーのT<sub>g</sub>が25℃以上の疎水性ポリマーとT<sub>g</sub>が20℃以下の疎水性ポリマーとの混合物からなるものである。

【0067】素材としては、メタクリル酸、アクリル酸、等の不飽和カルボン酸もしくはそのエステル、スチレン、等の合成樹脂モノマーから得られる重合体もしくは、共重合体、水分散系のポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0068】本発明の下引層に用いる合成樹脂のモノマーとしては、スチレンやその誘導体、不飽和カルボン酸、例えばメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、そのエステル例えばアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等）；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N、N-ジメチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー；N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジエチルアミノメタクリレートのアミノ基含有モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマー；アクリル酸、メタクリル酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のスルホン酸基又はその塩を含有するモノマー；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物を含有するモノマー；ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、等が挙げられる。上述のモノマーは、1種もしくは2種以上を用いて共重合させることができる。

【0069】本発明の下引用合成樹脂としては、ゴム状物質を用いることが好ましい。ゴム状物質としては、一



般にビニル単量体—ジオレフィンからなるが、ビニル単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、酢酸ビニル等が好ましく用いられ、ジオレフィンとしては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンが好ましく用いられる。これらの成分に加え不飽和カルボン酸としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、もしくはこれらのアルキルエステル、アクロレイン、メタクロレイン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート等の架橋可能な成分を加えると良い。

【0070】ジオレフィンの含有量としては、10～60重量%が好ましい。

【0071】市販されていて入手しやすいという点で好ましい重合体としては、スチレン—ブタジエン、スチレン—イソブレン、スチレン—クロロブレン、メチルメタクリレート—ブタジエン、アクリロニトリル—ブタジエン等を挙げることができる。

【0072】これらの重合方法としては、例えば、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、放射線重合法等が挙げられる。

【0073】溶液重合では、溶媒中で適当な濃度の単量体の混合物（通常、溶剤に対して40重量%以下、好ましくは10～25重量%の混合物）を開始剤の存在下で約10～200℃、好ましくは30～120℃の温度で、約0.5～48時間、好ましくは2～20時間重合を行うことで得られる。

【0074】開始剤としては、重合溶媒に可溶なものならばよく、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、過酸化ジ第3ブチル等の有機溶媒系開始剤、過硫酸アンモニウム（APS）、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）-ハイドロクロライド等の水溶性開始剤、またこれらと $\text{Fe}^{2+}$ 塩や亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス系重合開始剤等を挙げることができる。

【0075】溶媒としては、単量体の混合物を溶解するものであればよく、例えば、水、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、もしくは、これらの2種以上の混合溶媒等を挙げることができる。

【0076】重合終了後、生成した共重合体を溶かさないう媒質中に反応混合物を注ぎこみ、生成物を沈降させ、ついで乾燥することにより未反応混合物を分離除去することができる。

【0077】乳化重合法では、水を分散媒とし、水に対

して10～50重量%のモノマーとモノマーに対して0.05～5重量%の重合開始剤、0.1～20重量%の分散剤を用い、約30～100℃、好ましくは60～90℃で3～8時間攪拌下重合させることによって得られる。モノマーの濃度、開始剤量、反応温度、時間等は幅広くかつ容易に変更できる。

【0078】開始剤としては、水溶性過酸化物（例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、水溶性アゾ化合物（例えば2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ハイドロクロライド等）またはこれらと $\text{Fe}^{2+}$ 塩や亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス系重合開始剤等を挙げることができる。

【0079】分散剤としてはアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、水溶性ポリマー等が挙げられる。このようにして得られる重合体の分子量は、用いられる用途によって一義的に決めることはできないが、通常、ポリスチレンもしくはポリエチレンオキシド換算で約500～5,000,000、好ましくは1,000～500,000である。

【0080】疎水性ポリマーの合成法に関しては、米国特許2,852,386号、同2,853,457号、同3,411,911号、同3,411,912号、同4,197,127号、ベルギー特許688,882号、同691,360号、同712,823号、特公昭45-5331号、特開昭60-18540号、同51-130217号、同58-137831号、同55-50240号などに詳しく記載されている。

【0081】疎水性ポリマーの平均粒径は、0.01～0.8 $\mu\text{m}$ が特に好ましく、0.005～2.0 $\mu\text{m}$ のものであればいずれも好ましく使用することができる。

【0082】本発明の疎水性ポリマーには、親水性基を有するモノマーを一部併用しても良い。例えば、スルホン酸塩を有するジカルボン酸及び／またはそのエステル形成性誘導体としてはスルホン酸アルカリ金属塩の基を有するものが特に好ましく、例えば4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、5-（4-スルホフェノキシ）イソフタル酸などのアルカリ金属塩又はそのエステル形成性誘導体が用いられるが、5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩またはそのエステル形成性誘導体が特に好ましい。これらのスルホン酸塩を有するジカルボン酸及び／またはそのエステル形成性誘導体は、水溶性及び耐水性の点から全ジカルボン酸成分に対し6～10モル%で用いることが好ましい。

【0083】さらに、水分散性ポリエステルとスチレン系重合体を構成要素とする共重合体も好ましい。これは、上記の水分散性ポリエステルとスチレン系重合体を構成要素とする共重合体または、組成物である。

【0084】水分散性ポリエステルとは、多塩基酸また

はそのエステル形成性誘導体とポリオールまたはそのエステル形成性誘導体との縮重合反応により得られる線状のポリマーである。

【0085】スチレン系重合体のモノマーとしては、スチレン単独でかまわないし又共重合する際には、例えばアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等）；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*、*N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー；*N*、*N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N*、*N*-ジエチルアミノメタクリレートのアミノ基含有モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマー；アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のスルホン酸基又はその塩を含有するモノマー；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物を含有するモノマー；ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。上述のモノマーは、1種もしくは2種以上を用いて共重合させることができる。

【0086】水分散性ポリエステルをビニル系重合体に変性するには、水分散性ポリエステルの末端に付加重合可能な基を導入してビニル系共重合体のモノマーと共重合することによりグラフト化する方法、ビニル系共重合体を重合しモノマーとしてカルボン酸、グリシジル基もしくはアミノ基等水分散性ポリエステルを縮重合する際に反応可能基を導入しグラフト化する方法等がある。

【0087】また、重合開始剤には、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどがあり、好ましくは過硫酸アンモニウムが使用される。

【0088】更に、重合については、特に界面活性剤を必要とせず、ソープフリーで反応可能である。しかし、重合安定性を改良する目的で、系内に界面活性剤を乳化

剤として用いることができ、一般のノニオン・アニオンいずれの界面活性剤も使用できる。上記の水分散性ポリエステルとスチレン系共重合体の変性する割合は、99/1～5/95好ましくは97/3～50/50更に好ましくは95/5～80/20がよい。

【0089】重合に用いることが出来る過酸化物としては、水溶性でない場合には、水中に分散させ使用できるが、水溶性である場合が好ましい。水溶性の過酸化物は、ビニル重合体の合成に用いる開始剤、例えば水溶性過酸化物（例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）や過酸化水素が挙げられるが取り扱いの点でみると過酸化水素であることが好ましい。過酸化物の使用量としては、有効量換算で下引層の固形分に対して0.1～30重量%であることが好ましい。更に好ましくは、1～10重量%である。

【0090】本発明の下引層中には、硬膜剤を混合することが好ましい。

【0091】このような硬膜剤としては、例えばホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドのようなアルデヒド化合物、米国特許2,732,303号、同3,288,775号、英国特許974,723号、同1,167,207号等に記載されている反応性ハロゲンを有する化合物、ジアセチル、シクロペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル）尿素、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、ジビニルスルホン、5-アセチル-1,3-ジアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、米国特許3,232,763号、同3,635,718号、英国特許994,809号等に記載の反応性オレフィンを有する化合物、米国特許3,539,644号、同3,642,486号、特公昭49-13568号、同53-47271号、同56-48860号、特開昭53-57257号、同61-128240号、同62-4275号、同63-53541号、同63-264572号等に記載のビニルスルホン化合物、*N*-ヒドロキシメチルフタルイミド、米国特許2,732,316号、同2,586,168号等に記載の*N*-メチロール化合物、米国特許3,103,437号等に記載のイソシアネート化合物、米国特許2,983,611号、同3,107,280号等に記載のアジリジン化合物、米国特許2,725,294号、同2,725,295号等に記載の酸誘導体類、米国特許3,100,704号等に記載のカルボジイミド系化合物、米国特許3,091,537号等に記載のエポキシ系化合物、米国特許3,321,313号、同3,543,292号等に記載のイソオキサゾール系化合物、ムコクロル酸のようなハロゲノカルボキシアリデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン誘導体等の有機硬膜剤及びクロムミョウバン、硫酸ジルコニウム、三塩化クロム等の無機硬膜剤である。またゼラチンに対して比較的硬膜作用

が比較的速い硬膜剤としては、特開昭50-38540号に記載のジヒドロキノリン骨格を有する化合物、特開昭51-59625号、同62-262854号、同62-264044号、同63-184741号に記載のN-カルバモイルピリジニウム塩類、特公昭55-38655号に記載のアシルイミダゾール類、特公昭53-22089号に記載のN-アシルオキシイミダゾール類、特公昭53-22089号に記載のN-アシルオキシミノ基を分子内に2個以上有する化合物、特開昭52-93470号に記載のN-スルホニルオキシイミド基を有する化合物、特開昭58-113929号に記載のリン-ハロゲン結合を有する化合物、特開昭60-225148号、同61-240236号、同63-41580号に記載のクロロホルムアミジニウム化合物等を挙げることができる。

【0092】これらの添加量は、下引加工液1lあたり0.001~10gであることが好ましい。

【0093】下引加工液中にはさらに、塗布性を向上させるために活性剤の添加やメチルセルロース等を添加することが好ましい。

【0094】本発明の支持体は、熱可塑性樹脂からなる基体上に実質的に疎水性ポリマーからなる下引層を形成したものであるが、更にその上に塗布されるハロゲン化銀写真感光層との接着性を向上するために、前記疎水性ポリマーからなる下引層の上に第2の親水性下引層を形成してもよい。

【0095】次に本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、露光後、現像、定着、水洗（または安定化浴）及び乾燥の少なくとも4プロセスを持つ自動現像機で写真処理されることが好ましい。

【0096】現像液としては公知の現像主薬を用いることができる。具体的には、ジヒドロキシベンゼン類（例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホネートなど）、3-ピラゾリドン類（例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-エチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン等）、アミノフェノール類（例えばo-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-メチル-o-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2,4-ジアミノフェノール等）、アスコルビン酸類（アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸等）や金属錯塩（EDTA鉄塩、DTPA鉄塩、DTPAニッケル塩等）を、単独あるいは組み合わせて用いることができる。その中でも、アスコルビン酸及びその誘導体を含む現像液を用いることが好ましい。アスコルビン酸及びその誘導体は、現像主薬としては公知であり、例えば、米国特許2,688,548号、2,688,549号、3,022,168号、3,512,9

81号、4,975,354号および5,326,816号明細書等に記載のものを使用することができる。

【0097】本発明においては、アスコルビン酸およびその誘導体の現像主薬と3-ピラゾリドン類（例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-エチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン等）やアミノフェノール類（例えばo-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-メチル-o-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2,4-ジアミノフェノール等）や親水性基で置換されたジヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノンモノスルホネート、ハイドロキノンモノスルホン酸ナトリウム塩、2,5-ハイドロキノンジスルホン酸カリウム塩等）の現像主薬を組み合わせて使用することが更に好ましい。組み合わせて使用する場合、3-ピラゾリドン類やアミノフェノール類や親水性基で置換されたジヒドロキシベンゼン類の現像主薬は、通常現像液1リットルあたり0.01以上0.2モル未満の量で用いられるのが好ましい。特に、アスコルビン酸およびその誘導体と3-ピラゾリドン類の組み合わせ、及び、アスコルビン酸およびその誘導体と3-ピラゾリドン類と親水性基で置換されたジヒドロキシベンゼン類の組み合わせが好ましく用いられる。

【0098】現像液には、アルカリ剤（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）及びpH緩衝剤（例えば炭酸塩、リン酸塩、硼酸塩、硼酸、酢酸、枸橼酸、アルカノールアミン等）が添加されることが好ましい。pH緩衝剤としては、炭酸塩が好ましく、その添加量は1リットル当たり0.5モル以上2.5モル以下が好ましく、更に好ましくは、0.75モル以上1.5モル以下の範囲である。また、必要により溶解助剤（例えばポリエチレングリコール類、それらのエステル、アルカノールアミン等）、増感剤（例えばポリオキシエチレン類を含む非イオン界面活性剤、四級アンモニウム化合物等）、界面活性剤、消泡剤、カブリ防止剤（例えば臭化カリウム、臭化ナトリウムの如きハロゲン化物、ニトロベンズインダゾール、ニトロベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、テトラゾール類、チアゾール類等）、キレート化剤（例えばエチレンジアミン四酢酸又はそのアルカリ金属塩、ニトリロ三酢酸塩、ポリリン酸塩等）、現像促進剤（例えば米国特許2,304,025号、特公昭47-45541号に記載の化合物等）、硬膜剤（例えばグルタルアルデヒド又は、その重亜硫酸塩付加物等）、あるいは消泡剤などを添加することができる。現像液のpHは7.5以上10.5未満に調整されることが好ましい。更に好ましくは、pH8.5以上10.4以下である。

【0099】定着液としては一般に用いられる組成のも

のを用いることができる。定着液は一般に通常pHは3～8である。定着剤としては、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム等のチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウム等のチオシアン酸塩の他、可溶性安定銀錯塩を生成し得る有機硫黄化合物で定着剤として知られているものを用いることができる。

【0100】定着液には、硬膜剤として作用する水溶性アルミニウム塩、例えば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、カリ明礬、アルデヒド化合物（例えば、グルタルアルデヒドやグルタルアルデヒドの亜硫酸付加物等）などを加えることができる。

【0101】定着液には、所望により、保恒剤（例えば亜硫酸塩、重亜硫酸塩）、pH緩衝剤（例えば酢酸、クエン酸）、pH調整剤（例えば硫酸）、硬水軟化能のあるキレート剤等の化合物を含むことができる。

【0102】本発明においては定着液中のアンモニウムイオン濃度が定着液1リットル当たり0.1モル以下であることが好ましい。

【0103】アンモニウムイオン濃度は定着液1リットル当たり特に好ましくは0～0.05モルの範囲である。定着主薬としてチオ硫酸アンモニウムの代わりにチオ硫酸ナトリウムを使用してもよく、チオ硫酸アンモニウムとチオ硫酸ナトリウムを併用して使用してもよい。

【0104】定着液中の酢酸イオン濃度は0.33モル/リットル未満であることが好ましい。定着液中で酢酸イオンを解離する任意の化合物に対して本発明は適用できるが、酢酸や酢酸のリチウム、カリウム、ナトリウム、アンモニウム塩などが好ましく用いられ、特にナトリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。酢酸イオン濃度は更に好ましくは定着液1リットル当たり0.22モル以下、特に好ましくは0.13モル以下で、これにより酢酸ガス発生量を高度に減少させることができる。最も好ましいのは酢酸イオンを実質的に含まないものである。

【0105】定着液にはクエン酸、酒石酸、りんご酸、こはく酸などの塩及びこれらの光学異性体などが含まれる。クエン酸、酒石酸、りんご酸、こはく酸などの塩としてはこれらのリチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩など、酒石酸の水素リチウム、水素カリウム、水素ナトリウム、水素アンモニウム、酒石酸のアンモニウムカリウム、酒石酸のナトリウムカリウムなどを用いてもよい。これらの中でより好ましいものとしてはクエン酸、イソクエン酸、りんご酸、こはく酸及びこれらの塩である。最も好ましくはりんご酸とその塩である。

【0106】定着処理後、水洗及び/または安定化浴で処理される。安定化浴としては、画像を安定化させる目的で、膜pHを調整（処理後の膜面pHを3～8に）するための無機及び有機の酸及びその塩、またはアルカリ

剤及びその塩（例えばほう酸塩、メタほう酸塩、ホウ砂、リン酸塩、炭酸塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸、くえん酸、蔞酸、リンゴ酸、酢酸等を組み合わせて使用）、アルデヒド類（例えばホルマリン、グリオキザール、グルタルアルデヒド等）、キレート剤（例えばエチレンジアミン四酢酸又はそのアルカリ金属塩、ニトリロ三酢酸塩、ポリ燐酸塩等）、防バイ剤（例えばフェノール、4-クロロフェノール、クレゾール、o-フェニルフェノール、クロロフェン、ジクロロフェン、ホルムアルデヒド、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、2-(4-チアゾリン)-ベンゾイミダゾール、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、ドデシルベンジルメチルアンモニウムクロライド、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2,4,4'-トリクロロ-2'-ハイドロオキシジフェニルエーテル等）、色調調整剤及び/または残色改良剤（例えばメルカプト基を置換基として有する含窒素ヘテロ環化合物；具体的には2-メルカプト-5-スルホン酸ナトリウム-ベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプト-5-プロピル-1,3,4-トリアゾール、2-メルカプトヒポキサンチン等）を含有させる。その中でも安定化浴中には防バイ剤が含まれることが好ましい。これらは、液状でも固体状で補充されてもよい。

【0107】廃液量の低減の要望から、本発明は、感光材料の面積に比例した一定量の定着補充を行いながら処理される。その定着補充量は1m<sup>2</sup>当たり300ml以下である。好ましくはそれぞれ1m<sup>2</sup>当たり30～250mlである。

【0108】廃液量の低減の要望から、現像補充量は1m<sup>2</sup>当たり250ml以下であることが好ましく、より好ましくはそれぞれ1m<sup>2</sup>当たり30～200mlである。ここでいう定着補充量および現像補充量とは、補充される量を示す。具体的には、現像母液および定着母液と同じ液を補充する場合のそれぞれの液の補充量であり、現像濃縮液および定着濃縮液を水で希釈した液で補充される場合のそれぞれの濃縮液と水の合計量であり、固体現像処理剤および固体定着処理剤を水で溶解した液で補充される場合のそれぞれの固体処理剤容積と水の容積の合計量であり、また固体現像処理剤および固体定着処理剤と水を別々に補充する場合のそれぞれの固体処理剤容積と水の容積の合計量である。固体処理剤で補充される場合は自動現像機の処理槽に直接投入する固体処理剤の容積と、別に加える補充水の容積を合計した量を表すことが好ましい。その現像補充液および定着補充液はそれぞれ自動現像機のタンク内の現像母液および定着母液と同じ液でも、異なった液または固形処理剤でもよい。

【0109】現像、定着、水洗及び／または安定化浴の温度は10～45℃の間であることが好ましく、それぞれが別々に温度調整されていてもよい。

【0110】本発明は現像時間短縮の要望から自動現像機を用いて処理する時にフィルム先端が自動現像機に挿入されてから乾燥ゾーンから出て来るまでの全処理時間(Dry to Dry)が60秒以下10秒以上であることが好ましい。ここでいう全処理時間とは、黒白感光材料を処理するのに必要な全工程時間を含み、具体的には処理に必要な、例えば現像、定着、漂白、水洗、安定化処理、乾燥等の工程の時間を全て含んだ時間、つまりDry to Dryの時間である。全処理時間が10秒未満では減感、軟調化等で満足な写真性能が得られない。更に好ましくは全処理時間(Dry to Dry)が15～50秒である。また、100m<sup>2</sup>以上の大量の感光材料を安定にランニング処理するためには、現像時間は18秒以下2秒以上であることが好ましい。

【0111】本発明においては、自動現像機には60℃以上の伝熱体(例えば60℃～130℃のヒートローラー等)あるいは150℃以上の輻射物体(例えばタングステン、炭素、ニクロム、酸化ジルコニウム・酸化イットリウム・酸化トリウムの混合物、炭化ケイ素などに直接電流を通して発熱放射させたり、抵抗発熱体から熱エネルギーを銅、ステンレス、ニッケル、各種セラミックなどの放射体に伝達させて発熱させたりして赤外線を出すもの)で乾燥するゾーンを持つものが好ましく用いられる。

【0112】用いられる60℃以上の伝熱体としては、ヒートローラーが例として挙げられる。ヒートローラーはアルミ製の中空とされたローラーの外周部がシリコンゴム、ポリウレタン、テフロンによって被覆されていることが好ましい。このヒートローラーの両端部は、耐熱性樹脂(例えば商品名ルーロン)の軸受によって乾燥部の搬送口近傍内側に配設され側壁に回転自在に軸支されていることが好ましい。

【0113】また、ヒートローラーの一方の端部にはギアが固着されており、駆動手段及び駆動伝達手段によって搬送方向に回転されることが好ましい。ヒートローラーのローラー内には、ハロゲンヒーターが挿入されており、このハロゲンヒーターは自動現像機に配設された温度コントローラーに接続されていることが好ましい。

【0114】また、温度コントローラーには、ヒートローラーの外周面に接触配置されたサーミスタが接続されており、温度コントローラーはサーミスタからの検出温度が60℃～150℃、好ましくは70℃～130℃となるように、ハロゲンヒーターをオンオフ制御するようになっていることが好ましい。

【0115】150℃以上の放射温度を発する輻射物体としては以下の例が挙げられる。(好ましくは250℃以上が良い) タングステン、炭素、タンタル、ニクロ

ム、酸化ジルコニウム・酸化イットリウム・酸化トリウムの混合物、炭化ケイ素、ニケイ化モリブデン、クロム酸ランタンに直接電流を通して発熱放射させて放射温度を制御するか、抵抗発熱体から熱エネルギーを放射体に伝達させて制御する方法があるが、放射体例として銅、ステンレス、ニッケル、各種セラミックスなどが挙げられる。

【0116】本発明では、60℃以上の伝熱体と150℃以上の放射温度の輻射物体を組み合わせてもよい。又、従来のような60℃以下の温風を組み合わせてもよい。

【0117】また、本発明には下記に記載された方法及び機構を有する自動現像機を好ましく用いることができる。

【0118】(1) 脱臭装置：特開昭64-37560号544(2)頁左上欄～545(3)頁左上欄。

【0119】(2) 水洗水再生浄化剤及び装置：特開平6-250352号(3)頁「0011」～(8)頁「0058」。

【0120】(3) 廃液処理方法：特開平2-64638号388(2)頁左下欄～391(5)頁左下欄。

【0121】(4) 現像浴と定着浴の間のリンス浴：特開平4-313749号(18)頁「0054」～(21)頁「0065」。

【0122】(5) 水補充方法：特開平1-281446号250(2)頁左下欄～右下欄。

【0123】(6) 外気温度湿度検出して自動現像機の乾燥風を制御する方法：特開平1-315745号496(2)頁右下欄～501(7)頁右下欄および特開平2-108051号588(2)頁左下欄～589(3)頁左下欄。

【0124】(7) 定着廃液の銀回収方法：特開平6-27623号報(4)頁「0012」～(7)頁「0071」。

【0125】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀のハロゲン組成は特に制限はないが、補充量を少なくして処理する場合や迅速処理を行う場合は、塩化銀、60モル%以上の塩化銀を含む塩臭化銀、60モル%以上の塩化銀を含む塩沃臭化銀の組成からなるハロゲン化銀乳剤を用いるのが好ましい。

【0126】ハロゲン化銀の平均粒子サイズは1.2μm以下であることが好ましく、特に0.8～0.1μmが好ましい。平均粒径とは、写真科学の分野の専門家には常用されており、容易に理解される用語である。粒径とは、粒子が球状又は球に近似できる粒子の場合には粒子直径を意味する。粒子が立方体である場合には球に換算し、その球の直径を粒径とする。平均粒径を求める方法の詳細については、ミース、ジェームス：ザ・セオリ・オブ・ザ・フォトグラフィックプロセス(C. E. Mees & T. H. James 著：The theor

y of the photographic process), 第3版, 36~43頁(1966年(マクミラン「Mcmillan」社刊))を参照すればよい。

【0127】ハロゲン化銀粒子の形状には制限はなく、平板状、球状、立方体状、14面体状、正八面体状その他いずれの形状でもよい。又、粒子サイズ分布は狭い方が好ましく、特に平均粒子サイズの±40%の粒子サイズ域内に全粒子数の90%、望ましくは95%が入るような、いわゆる単分散乳剤が好ましい。

【0128】本発明における可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、即ちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることができ、この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0129】本発明の効果を顕著に発現させるためには、少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が、平板状粒子を含有し、平板状粒子が使用されている乳剤層の全粒子の投影面積の総和の50%以上がアスペクト比2以上の平板状粒子であることが好ましい。特に平板状粒子の割合が60%から70%、さらに80%へと増大するほど好ましい結果が得られる。アスペクト比は平板状粒子の投影面積と同一の面積を有する円の直径と2つの平行平面間距離の比を表す。

【0130】これらの平板状粒子のうち、塩化銀50モル%以上を有する(100)面を主平面とする平板状粒子が好ましく用いられ、これらは米国特許第5,264,337,第5,314,798,第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。平板状粒子は、特定表面部位に組成の異なるハロゲン化銀をエピタキシャル成長させたり、シェリングさせたりすることができる。また感光核を制御するために、平板状粒子の表面あるいは内部に転移線を持たせることもできる。転移線を持たせるには沃化銀の微粒子を化学増感時に存在させたり沃素イオンを添加して形成することができる。粒子の調製は、酸性法、中性法、アンモニア法等適宜選択する事ができる。金属をドーブする際には、特にpH1~5の酸性下で粒子形成をすることが好ましい。平板粒子の形成時に粒子の成長を制御するためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、チオエーテル、チオ尿素化合物、チオン化合物などを使用することができる。チオエーテル化合物として、ドイツ特許第1,147,845号明細書記載の3,6,9,15,18,21-ヘキソキサー12-チアトリコサン,3,9,15-トリオキサー6,12-ジチ

アヘプタデカン;1,17-ジオキシ-3,9,15-トリオキサー6,12-ジチアヘプタデカン-4,14-ジオン;1,20-ジオキシ-3,9,12,18-テトロキサー6,15-ジチアエイコサン-4,17-ジオン;7,10-ジオキサー4,13-ジチアヘキサデカン-2,15-ジカルボキサミド。特開昭56-94347号,特開平1-121847号明細書記載のオキサチオエーテル化合物,特開昭63-259653号,同63-301939号記載の環状オキサチオエーテル化合物が挙げられる。特にチオ尿素としては特開昭53-82408号明細書に記載されているものが有用である。具体的には、テトラメチルチオ尿素,テトラエチルチオ尿素,ジメチルピペリジノチオ尿素,ジモルホリノチオ尿素;1,3-ジメチルイミダゾール-2-チオン;1,3-ジメチルイミダゾール-4-フェニル-2-チオン;テトラプロピルチオ尿素などが挙げられる。

【0131】物理熟成時や化学熟成時に亜鉛、鉛、タリウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、プラチナ等の金属円等を共存させることができる。高照度特性を得るためにイリジウムを $10^{-9}$ から $10^{-3}$ の範囲でドーブさせることは、ハロゲン化銀乳剤においてしばしば常用される。本発明においては、硬調乳剤を得るためにはロジウム、ルテニウム、オスミウム及び/またはレニウムをハロゲン化銀1モルあたり $10^{-9}$ モルから $10^{-3}$ モルの範囲でドーブさせることが好ましい。

【0132】金属化合物を粒子中に添加するときには、金属にハロゲン、カルボニル、ニトロシル、チオニトロシル、アミン、シアン、チオシアン、アンモニア、テルロシアン、セレノシアン、ジビリジル、トリビリジル、フェナンスロリンあるいはこれらの化合物を組み合わせで配位させることができる。金属の酸化状態は、最大の酸化レベルから最低の酸化レベルまで任意に選択することができる。好ましい配位子としては、特開平2-2082,同2-20853,同2-20854,同2-20855号明細書に記載されている6座配位子、アルカリ錯塩としては一般的なナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩あるいは第1,第2,第3級のアミン塩がある。またアコ錯体の形で遷移金属錯塩を形成することができる。これらの例として、例えば、 $K_2[RuCl_6]$ ,  $(NH_4)_2[RuCl_6]$ ,  $K_2[Ru(NO)Cl_4(SCN)]$ ,  $K_2[RuCl_5(H_2O)]$ 等のように表すことができる。Ruの部分にRh, Os, Re, Ir, Pd及びPtに置き換えて表すことができる。

【0133】ロジウム、ルテニウム、オスミウム及び/またはレニウム化合物は、ハロゲン化銀粒子形成中に添加することが好ましい。添加位置としては粒子中に均一に分布させる方法、コア・シェル構造にしてコア部にあ



るいはシェル部に多く局在させる方法がある。

【0134】シェル部に多く存在させるほうがしばしば良い結果が得られる。また、不連続な層構成に局在させる以外に連続的に粒子の外側になるに従い、存在量を増やす方法でもよい。添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-9}$ モルから $10^{-3}$ モルの範囲を適宜選択できる。

【0135】ハロゲン化銀乳剤及びその調製方法については、詳しくはリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 176号17643, 22~23頁(1978年12月)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

【0136】ハロゲン化銀乳剤は化学増感されても、されなくともよい。化学増感の方法としては硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感及び貴金属増感法が知られており、これらの何れをも単独で用いても又併用してもよい。硫黄増感剤としては、公知の硫黄増感剤が使用できるが、好ましい硫黄増感剤としては、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物の他、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、ローダニン類、ポリスルフィド化合物等を用いることができる。セレン増感剤としては、公知のセレン増感剤を用いることができる。例えば米国特許1,623,499号報、特開昭50-71325号報、特開昭60-150046号報等に記載された化合物を好ましく用いることができる。

【0137】本発明に用いられる感光材料には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。即ちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノチアゾール類、ベンゾチアゾール類、ニトロベンゾチアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール)等；メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類；例えばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えばトリアザインデン類、テトラザインデン類(特に4-ヒドロキシ置換-1,3,3a,7-テトラザインデン類)、ペンタザインデン類等；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤又は安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

【0138】本発明に係る写真乳剤の結合剤又は保護コロイドとしてはゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セル

ロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセター、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0139】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンの他、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物も用いることができる。

【0140】本発明の写真乳剤には、寸度安定性の改良などの目的で水不溶又は難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。例えばアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアクリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル(例えば酢酸ビニル)、アクリロニトリル、オレフィン、スチレンなどの単独もしくは組合せ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、スルホアルキル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸等の組合せを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

【0141】本発明の写真乳剤及び非感光性の親水性コロイド層には無機又は有機の硬膜剤を、ゼラチン等の親水性コロイドの架橋剤として添加される。例えばクロム塩(クロム明礬、酢酸クロム等)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等)、N-メチロール化合物(ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等)、ジオキサン誘導体(2,3-ジヒドロキシジオキサン等)、活性ビニル化合物(1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホン)メチルエーテル、N,N'-メチレンビス- $\beta$ -(ビニルスルホン)プロピオンアミド等)、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン等)、ムコハロゲン酸類(ムコクロル酸、フェノキシムコクロル酸等)イソオキサゾール類、ジアルデヒド澱粉、2-クロロ-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチン、カルボキシル基活性化型硬膜剤等を、単独又は組み合わせで用いることができる。これらの硬膜剤はリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 176巻17643(1978年12月発行)第26頁のA~C項に記載されている。

【0142】本発明に用いられる感光材料には、その他の種々の添加剤が用いられる。例えば、減感剤、可塑剤、滑り剤、現像促進剤、オイルなどが挙げられる。

【0143】本発明に用いられる支持体は、透過性、非透過性どちらのものでもよいが、本発明の目的には、好ましくは透過性のプラスチック支持体がよい。プラスチ



ック支持体には、ポリエステル化合物（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、トリアセート化合物（例えばトリアセートセルロース等）、シンジオタクチックポリスチレン化合物等からなる支持体が用いられる。

【0144】本発明においては、下記に記載された化合物をハロゲン化銀写真感光材料の構成層中に含有させることが好ましい。

【0145】(1) 染料の固体分散微粒子体

特開平7-5629号公報(3)頁[0017]～(16)頁[0042]記載の化合物

(2) 酸基を有する化合物

特開昭62-237445号公報292(8)頁左下欄11行目～309(25)頁右下欄3行目記載の化合物

(3) 酸性ポリマー

特開平6-186659号公報(10)頁[0036]～(17)頁[0062]記載の化合物

(4) 増感色素

特開平5-224330号公報(3)頁[0017]～(13)頁[0040]記載の化合物、特開平6-194771号公報(11)頁[0042]～(22)頁[0094]記載の化合物、特開平6-242533号公報(2)頁[0015]～(8)頁[0034]記載の化合物、特開平6-337492号公報(3)頁[0012]～(34)頁[0056]記載の化合物、特開平6-337494号公報(4)頁[0013]～(1

4)頁[0039]記載の化合物

(5) 強色増感剤

特開平6-347938号公報(3)頁[0011]～(16)頁[0066]記載の化合物

(6) ヒドラジン誘導体

特開平7-114126号公報(23)頁[0111]～(32)頁[0157]記載の化合物

(7) 造核促進剤

特開平7-114126号公報(32)頁[0158]～(36)頁[0169]記載の化合物

(8) テトラゾリウム化合物

特開平6-208188号公報(8)頁[0059]～(10)頁[0067]記載の化合物

(9) ビリジニウム化合物

特開平7-110556号公報(5)頁[0028]～(29)頁[0068]記載の化合物

(10) レドックス化合物

特開平4-245243号公報235(7)頁～250(22)頁記載の化合物前述の添加剤およびその他の公知の添加剤については、例えばリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643(1978年12月)、同No. 18716(1979年11月)及び同No. 308119(1989年12月)に記載された化合物が挙げられる。これら三つのリサーチ・ディスクロージャーに示されている化合物種類と記載箇所を次表に掲載した。

【0146】

添加剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648 右上		996	III
増感色素	23	IV	648～649		996～8	IV
減感色素	23	IV			998	B
染料	25～26	VIII	649～650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648 右上			
カブリ抑制剤・安定剤						
	24	IV	649 右上		1006～7	VI
増白剤	24	V			998	V
硬膜剤	26	X	651 左		1004～5	X
界面活性剤	26～7	XI	650 右		1005～6	XI
帯電防止剤	27	XII	650 右		1006～7	XIII
可塑剤	27	XII	650 右		1006	XII
スベリ剤	27	XII				
マット剤	28	XVI	650 右		1008～9	XVI
バインダー	26	XXII			1003～4	IX

【0147】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0148】《SPS基体樹脂重合例》特開平3-131843号に準じてSPSペレットを作製した。触媒の調整から重合反応までは、全て乾燥アルゴン気流下で行

った。内容積500mlのガラス製容器に硫酸銅5水塩( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )17.8g(71mmol)精製ベンゼン200mlおよびトリメチルアルミニウム24mlをいれ、40℃で8時間攪拌して触媒の調整を行った。これをアルゴン気流下No. 3ガラスフィルターで濾過して、濾液を凍結乾燥させた。これを取り出し、

21のステンレス製容器にいれ、この中にさらにトリブチルアルミニウム、ペンタシクロペンタジエチルチタンメトキシドを混合し90℃に加熱した。

【0149】この中に、精製したスチレンを11入れ、さらに、精製したp-メチルスチレン70mlを入れ、この温度中で8時間重合反応を続けた。この後室温まで冷却し、11の塩化メチレンを入れ、さらに攪拌しながらナトリウムメチラートのメタノール溶液を加えて触媒を失活させた。内容物を201のメタノール中に徐々に滴下して、更にガラスフィルターで濾過して3回メタノールで洗浄した後、乾燥させた。1, 2, 4-トリクロルベンゼンを溶媒として、135℃で標準ポリスチレンで検量したGPCの測定の結果から求めたこの重合体の重量平均分子量は、415,000であった。

【0150】またこの重合体の融点は、245℃で<sup>13</sup>C-NMRの測定からも得られた重合体のは、シンジオタクチック構造を有することを確認した。

【0151】これを押出機でペレット化した後に、130℃で乾燥させた。

【0152】〈下引用加工液1、2の調製〉下記に示す市販のラテックス（スチレン-ブタジエン系ラテックス；日本合成ゴム製）を入手し、下記表1のような組成の下引加工液1（試料No. 1～12）を調製した。固形分濃度としては、8%に仕上げた。

【0153】下引加工液1（固形分比）

【0154】

【表1】

No	下引ラテックス成分(商品No.)						Tg	添加剤		
	652	545	619	693	597	640		マツト剤	硬膜剤	活性剤
1	100						-62	5	2	3
2		100					-30	5	2	3
3			100				-4	5	2	3
4				100			20	5	2	3
5					100		30	5	2	3
6						100	50	5	2	3
7	27					73		5	2	3
8	11				89			5	2	3
9		38				62		5	2	3
10		17			83			5	2	3
11			26			74		5	2	3
12			30		70			5	2	3

【0155】常法に従い下記組成のポリエステル共重合体（No. 1～7）を作成しDSCにてTgを測定した。

【0156】

【表2】

No	酸性分						グリコール成分			Tg
	TA	IA	S	P	CHA	AA	EG	DEG	PEG	
1	25	50	10			15		100		-32
2	40	33	7			20	90	10		-15
3	30	25	7		0	38	100			10
4	40	33	7			20	35	65		19
5	40	34	6			20	65	35		26
6	40	33	7	20		0	65	35		34
7	40	33	7	10	10		100			45

【0157】得られた共重合体を95℃の純水で17時間かけて攪拌、分散し、固形分12%のポリエステル分散液を得た。

【0158】更に下記組成となるように下引加工液2（試料No. 1～13）を調製した。固形分濃度として

は、8%に仕上げた。

【0159】下引加工液2（固形分比）

【0160】

【表3】

No	ポリエステル共重合体							Tg	添加剤		
	1	2	3	4	5	6	7		マツト剤	硬膜剤	活性剤
1	100							-32	5	2	3
2		100						-15	5	2	3
3			100					10	5	2	3
4				100				19	5	2	3
5					100			26	5	2	3
6						100		34	5	2	3
7							100	45	5	2	3
8	33						67		5	2	3
9		43					57		5	2	3
10			74				26		5	2	3
11	23					77			5	2	3
12		30				70			5	2	3
13			79			21			5	2	3

【0161】(ハロゲン化銀乳剤Aの調製) 同時混合法を用いて塩化銀70モル%、残りは臭化銀からなる平均厚み0.05 $\mu$ m、平均直径0.15 $\mu$ mの塩臭化銀コア粒子を調製した。コア粒子混合時に $K_3RuCl_6$ を銀1モルあたり $8 \times 10^{-8}$ モル添加した。このコア粒子に、同時混合法を用いてシェルを付けた。その際 $K_2IrCl_6$ を銀1モルあたり $3 \times 10^{-7}$ モル添加した。得られた乳剤は平均厚み0.10 $\mu$ m、平均直径0.25 $\mu$ mのコア/シェル型単分散(変動係数10%)の(100)面を主平面として有する塩沃臭化銀(塩化銀90モル%、沃臭化銀0.2モル%、残りは臭化銀からなる)平板粒子の乳剤であった。ついて特開平2-280139号に記載の変性ゼラチン(ゼラチン中のアミノ基をフェニルカルバミルで置換したもので例えば特開平2-280139号287(3)頁の例示化合物G-8)を使い脱塩した。脱塩後のEAgは50℃で190mVであった。

【0162】得られた乳剤に4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを銀1モルあたり $1 \times 10^{-3}$ モル添加し更に臭化カリウム及びクエン酸を添加してpH5.6、EAg123mVに調整して、塩化金酸を $2 \times 10^{-5}$ モル添加した後に無機硫黄を $3 \times 10^{-6}$ モル添加して温度60℃で最高感度がでるまで化学熱成を行った。熱成終了後4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを銀1モルあたり $2 \times 10^{-3}$ モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを $3 \times 10^{-4}$ モル及びゼラチンを添加した。

【0163】(ハロゲン化銀乳剤Bの調製) 同時混合法を用いて塩化銀60モル%、沃化銀2.5モル%、残りは臭化銀からなる平均厚み0.05 $\mu$ m、平均直径0.15 $\mu$ mの塩沃臭化銀コア粒子を調製した。コア粒子混合時に $K_3Rh(H_2O)Br_5$ を銀1モルあたり $2 \times 10^{-8}$ モル添加した。このコア粒子に、同時混合法を用いてシェルを付けた。その際 $K_2IrCl_6$ を銀1モルあたり $3 \times 10^{-7}$ モル添加した。得られた乳剤は平均厚み0.10 $\mu$ m、平均直径0.42 $\mu$ mのコア/シェル型単分散(変動係数10%)の塩沃臭化銀(塩化銀90モル

%、沃臭化銀0.5モル%、残りは臭化銀からなる)平板粒子の乳剤であった。ついて特開平2-280139号に記載の変性ゼラチン(ゼラチン中のアミノ基をフェニルカルバミルで置換したもので例えば特開平2-280139号287(3)頁の例示化合物G-8)を使い脱塩した。脱塩後のEAgは50℃で180mVであった。

【0164】得られた乳剤に4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを銀1モルあたり $1 \times 10^{-3}$ モル添加し更に臭化カリウム及びクエン酸を添加してpH5.6、EAg123mVに調整して、塩化金酸を $2 \times 10^{-5}$ モル添加した後にN, N, N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロセレン尿素を $3 \times 10^{-5}$ モル添加して温度60℃で最高感度がでるまで化学熱成を行った。熱成終了後4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを銀1モルあたり $2 \times 10^{-3}$ モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを $3 \times 10^{-4}$ モル及びゼラチンを添加した。

【0165】(HeNeレーザー光源用印刷製版スキャナー用ハロゲン化銀写真感光材料の調製) 以下に示す本発明及び比較の下引された支持体上に、下記の処方1のゼラチン下塗層をゼラチン量が0.5g/m<sup>2</sup>になるように、その上に処方2のハロゲン化銀乳剤層1を銀量1.5g/m<sup>2</sup>、ゼラチン量が0.5g/m<sup>2</sup>になるように、さらにその上層に中間保護層として下記処方3の塗布液をゼラチン量が0.3g/m<sup>2</sup>になるように、さらにその上層に処方4のハロゲン化銀乳剤層2を銀量1.4g/m<sup>2</sup>、ゼラチン量が0.4g/m<sup>2</sup>になるように、さらに下記処方5の塗布液をゼラチン量が0.6g/m<sup>2</sup>になるよう同時重層塗布した。また反対側には下記処方6のバックング層としての疎水性ポリマー層を、さらにその上に下記処方7のバックング保護層をゼラチン量が0.4g/m<sup>2</sup>になるように乳剤層側と同時重層塗布することで試料を得た。

【0166】

## 処方1 (ゼラチン下塗層組成)

ゼラチン	0.5 g/m <sup>2</sup>
染料AD-1の固体分散微粒子 (平均粒径0.1 μm)	25 mg/m <sup>2</sup>
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	10 mg/m <sup>2</sup>
S-1 (ソジウム-イソアミル-n-デシルスルホサクシネート)	0.4 mg/m <sup>2</sup>

## 処方2 (ハロゲン化銀乳剤層1組成)

## ハロゲン化銀乳剤A

銀量 1.5 g/m<sup>2</sup> になるように

染料AD-8の固体分散微粒子 (平均粒径0.1 μm)	20 mg/m <sup>2</sup>
シクロデキストリン (親水性ポリマー)	0.5 g/m <sup>2</sup>
増感色素d-1	5 mg/m <sup>2</sup>
増感色素d-2	5 mg/m <sup>2</sup>
ヒドラジン誘導体H-7	20 mg/m <sup>2</sup>
レドックス化合物: RE-1	20 mg/m <sup>2</sup>
化合物e	100 mg/m <sup>2</sup>
ラテックスポリマーf	0.5 g/m <sup>2</sup>
硬膜剤g	5 mg/m <sup>2</sup>
S-1	0.7 mg/m <sup>2</sup>
2-メルカプト-6-ヒドロキシプリン	5 mg/m <sup>2</sup>
EDTA	30 mg/m <sup>2</sup>
コロイダルシリカ (平均粒径0.05 μm)	10 mg/m <sup>2</sup>

## 処方3 (中間層組成)

ゼラチン	0.3 g/m <sup>2</sup>
S-1	2 mg/m <sup>2</sup>

## 処方4 (ハロゲン化銀乳剤層2組成)

ハロゲン化銀乳剤B	銀量 1.4 g/m <sup>2</sup> になるように
増感色素d-1	3 mg/m <sup>2</sup>
増感色素d-2	3 mg/m <sup>2</sup>
ヒドラジン誘導体H-20	20 mg/m <sup>2</sup>
造核促進剤: 例示化合物Nb-12	40 mg/m <sup>2</sup>
レドックス化合物: RE-2	20 mg/m <sup>2</sup>
2-メルカプト-6-ヒドロキシプリン	5 mg/m <sup>2</sup>
EDTA	20 mg/m <sup>2</sup>
ラテックスポリマーf	0.5 g/m <sup>2</sup>
S-1	1.7 mg/m <sup>2</sup>

## 処方5 (乳剤保護層組成)

ゼラチン	0.6 g/m <sup>2</sup>
染料AD-5の固体分散体 (平均粒径0.1 μm)	40 mg/m <sup>2</sup>
S-1	12 mg/m <sup>2</sup>
マット剤: 平均粒径3.5 μmの単分散シリカ	25 mg/m <sup>2</sup>
造核促進剤: 例示化合物Na-3	40 mg/m <sup>2</sup>
1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール	40 mg/m <sup>2</sup>
界面活性剤h	1 mg/m <sup>2</sup>
コロイダルシリカ (平均粒径0.05 μm)	10 mg/m <sup>2</sup>
硬膜剤: K-1	30 mg/m <sup>2</sup>

## 処方6 (疎水性ポリマー層組成)

ラテックス (メチルメタクリレート: アクリル酸 = 97:3)	1.0 g/m <sup>2</sup>
硬膜剤g	6 mg/m <sup>2</sup>

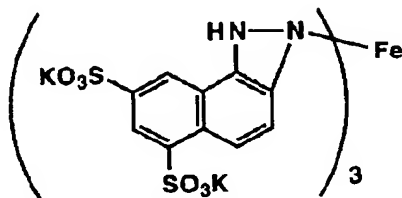
## 処方7 (バックング保護層)

ゼラチン	0.4 g/m <sup>2</sup>
マツト剤：平均粒径5μmの単分散ポリメチルメタクリレート	50 mg/m <sup>2</sup>
ソジウムジー（2-エチルヘキシル）-スルホサキシネート	10 mg/m <sup>2</sup>
界面活性剤h	1 mg/m <sup>2</sup>
染料k	20 mg/m <sup>2</sup>
H-(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>68</sub> -OH	50 mg/m <sup>2</sup>
硬膜剤：K-1	20 mg/m <sup>2</sup>

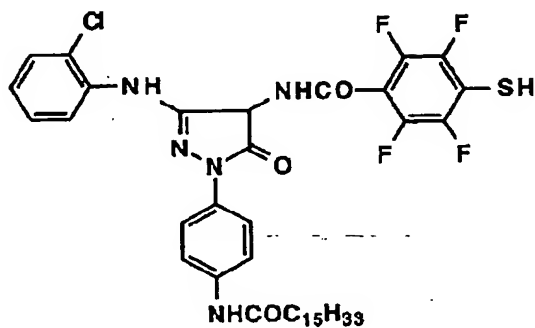
【0167】

【化1】

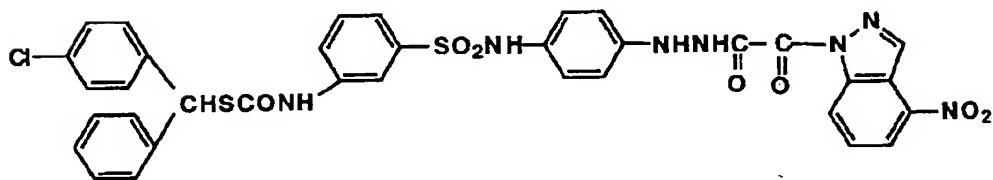
染料 k



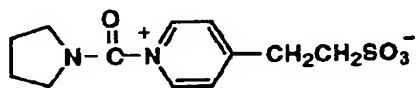
RE-1



RE-2



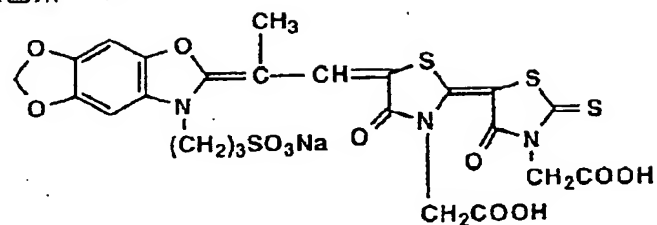
K-1



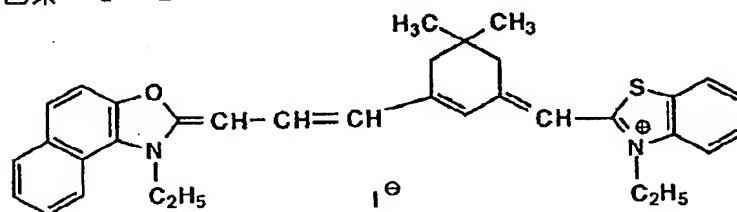
【0168】

【化2】

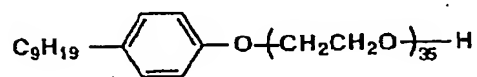
増感色素 d-1



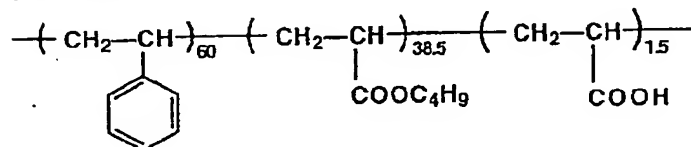
増感色素 d-2



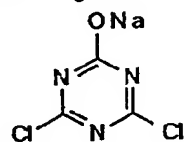
化合物 e



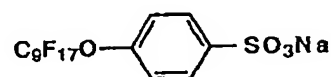
ラテックスポリマー f



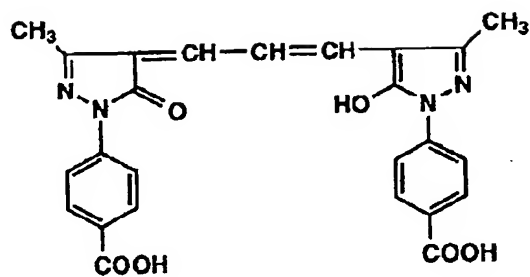
硬膜剤 g



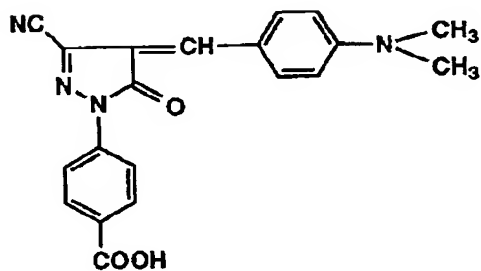
界面活性剤 h



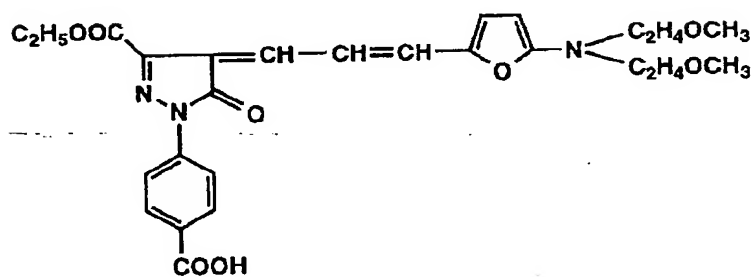
AD-1



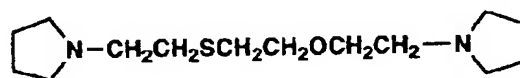
AD-5



AD-8



Na-3

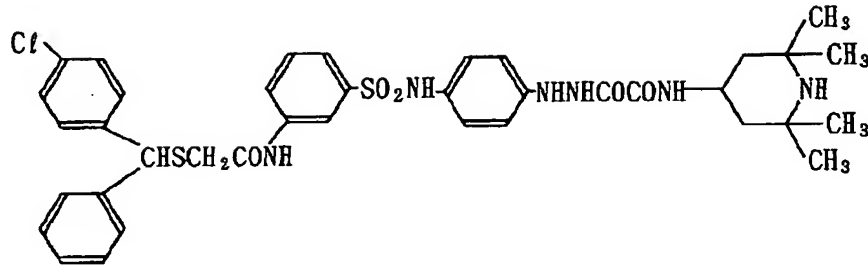


【0170】

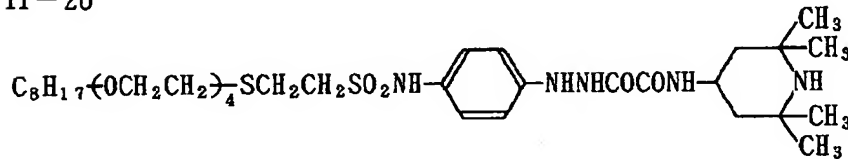
【化4】



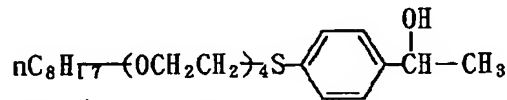
H-7



H-20



Nb-12



【0171】なお塗布乾燥後の乳剤側の表面の膜面pHは5.5、膨潤度は175であった。得られた試料を自動現像機のタンクに下記に記載の現像液の使用液、下記組成の定着液の使用液及びリンス液を入れて、迅速処理用自動現像機（GR-26SR コニカ（株）製）を用

いて下記処理条件で処理した。

【0172】（処理条件）

現像	35℃	14秒
定着	33℃	9秒
リンス	33℃	8秒

（現像液組成）

ジエチレントリアミン5酢酸40%水溶液	3.65g
亜硫酸ナトリウム	16g
KBr	7g
炭酸カリウム	0.9モル
2-メルカプト-4-アミノプリン	0.1g
レイソルビン酸ナトリウム	25g
ジメゾンS	1.5g
ハイドロキノノンモノスルホネート	0.05モル
ベンゾトリアゾール	0.21g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.025g
pH	10.3

水酸化カリウムまたは硫酸を加えて、上記pHになるように調整し、全体が500mlになるように仕上げた。なお使用時は水500mlを加えて1リットルの現像液

の使用液にした。

【0173】

（定着液組成）

チオ硫酸アンモニウム（70%水溶液）	200ml
亜硫酸ナトリウム	22g
ほう酸	9.8g
酢酸ナトリウム・3水和物	34g
酢酸（90%水溶液）	14.5g
酒石酸	3.0g
硫酸アルミニウム（27%水溶液）	25ml

使用液のpHは4.9であった。

【0174】水と硫酸を加えて500mlに仕上げ、使用時にpH4.9になるようpH調整した。なお、使用

(リンス液)

EDTA・2Na

KOH

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

亜硫酸カリウム

サンバグーP (三愛石油)

#### 評価基準

〔ブロッキング性の評価〕2枚のフィルム(15cm×3cm)を本発明の下引層同士を重ね合わせて、これに3kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけ、50℃×55%の雰囲気下で3日間放置した後23℃×55%の雰囲気下で24時間調湿した後に手で両方向に剥しその状態を評価した。

【0176】1:ブロッキングによりフィルムが裂けてしまう

2:ブロッキングによりフィルムの一部が裂けてしまう

3:ブロッキングにより下引層のくっついた後が残る

4:はがすさいにパチパチと音がする

5:スムーズに剥がれる

〔下引層膜付き〕下引加工したフィルム上面に、格子状の切り傷をカミソリにて入れて、セロテープを圧着し、急激に引き剥し下引層の剥離面積を5段階評価した。評価基準は以下に示す通りである。

#### 【0177】評価基準

1. 接着力は非常に弱く、完全に100%以上の面積が剥離する。

【0178】2. 50%以上100%未満の面積が剥離する。

【0179】3. 10%以上50%未満の面積が剥離する。

【0180】4. 接着力は強く、5%以上10%未満の面積が剥離する。

ゼラチン

メチルセルロース

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ

-1,3,5-トリアジンソーダ

1g

0.5g

0.05g

0.3g

純水で100gに仕上げた加工液を乾燥膜厚が0.1μmとなるように設け140℃で更に乾燥させた。

【0187】反対面も同様に下引層を設けた。

【0188】この一部は、急冷し(熱処理なし)、一部は、冷却を50℃でとめ3日間保温(熱処理あり)した。得られた各支持体に前記ハロゲン化銀乳剤層を塗布した。結果を表4に示す。

【0189】

【表4】

時は水500mlを加えて1リットルの現像液の使用液にした。

【0175】

40g

23g

12g

110g

20g

【0181】5. 接着力は非常に強く、剥離面積は5%未満で全く剥離されない。

【0182】〔乳剤層及びバック層膜付き〕前記自現機を用いて現像一定着—リンスの各現像処理を行い、リンス後濡れたままのハロゲン化銀写真感光材料を鉄筆で格子状にキズを付け、ゴム手袋をつけた手で10秒間強くこする。この際に剥離するハロゲン化銀乳剤層及びバック層の面積を格子面積と比較して剥離面積を5段階評価する。評価基準は、下引層の接着性と同じである。

【0183】(実施例1)固有粘度0.68のポリエチレンテレフタレートを280℃で熔融しキャストイングドラム上に静電印加させながら押出し約膜厚1mmのPETシートを得た。

【0184】このシートを75℃に予熱させた後に、赤外ヒーターで加熱しながら縦方向に3.3倍に延伸した。その後テンター内で80℃に予熱した後に、横方向に3.4倍延伸し220℃で熱固定しながら横方向に約3%緩和させることにより膜厚100μmのPETフィルムを得た。

【0185】得られたPETフィルム上に、23w/m<sup>2</sup>・minのコロナ放電を施した後に、下引加工液1を、乾燥膜厚が1μmとなるように設け、140℃で乾燥した。

【0186】更にこの上に18w/m<sup>2</sup>・minのコロナ放電を施した後に

試料 No	下引加工液1 No.	熱処理	加糖	膜付き		
				下引層	加糖	乳剤
1	1	あり	1	5	5	5
2	2	↑	1	5	4	5
3	3	↑	1	5	4	4
4	4	↑	3	4	3	4
5	5	↑	4	3	2	2
6	6	↑	5	1	1	1
7	7	↑	4	5	5	5
8	8	↑	4	5	5	5
9	9	↑	5	5	5	5
10	10	↑	5	5	5	5
11	11	↑	5	5	4	5
12	12	↑	5	5	5	5
13	4	なし	3	3	4	4
14	5	↑	4	2	1	2
15	6	↑	5	1	1	1
16	7	↑	4	4	4	5
17	8	↑	4	4	4	5

【0190】疎水性ポリマーラテックスを単独で用いた場合は、疎水性ポリマーのTgが上がるにつれて耐ブロッキング性は良くなるが、膜付きが悪くなる傾向にあ

ゼラチン

1g

メチルセルロース

0.5g

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ

0.05g

2,4-ジクロロ-1,3,5-トリアジンソーダ

0.3g

純水で100gに仕上げた加工液を乾燥膜厚が0.1μmとなるように設け140℃で更に乾燥させた。

【0195】同様にして反対面にも下引層を設けた。

【0196】この一部は、急冷し一部は、冷却を50℃

る。これに対し本発明の混合して組み合わせたものはその両方を満足している。また熱処理を加えることにより、さらにその効果は大きくなる。

【0191】(実施例2)押出機で330℃で前記重合例により得られたSPSペレットを熔融押出した。この熔融ポリマーをパイプを通じて押出しダイに押し出した。そしてダイスリットより冷却したキャストイングドラムに静電印可させながら押し出して冷却することにより膜厚1000μmのSPS未延伸シートを得た。

【0192】作製したシートを115℃で予熱した後に縦方向に3.3倍延伸した。ステンター内で100℃で予熱したのち130℃で横方向に3.3倍延伸した。更にやや横方向に緩和させながら225℃で熱固定し100μm厚のSPSフィルムを得た。

【0193】得られたSPSフィルム上に、23w/m<sup>2</sup>分のコロナ放電を施しさらにイオン風を吹き付けた後に、下引加工液1を乾燥膜厚が1μmとなるように設け140℃で乾燥した。

【0194】更にこの上に18w/m<sup>2</sup>分のコロナ放電を施した後に

でとめ3日間保温した。以下実施例1と同様に評価した。

【0197】

【表5】

試料 No	下引加工液1 No.	熱処理	加糖	膜付き		
				下引層	加糖	乳剤
1	1	あり	1	4	4	4
2	2	↑	1	4	3	4
3	3	↑	1	3	3	3
4	4	↑	1	2	2	2
5	5	↑	2	3	2	2
6	6	↑	5	3	2	1
7	7	↑	4	5	5	5
8	8	↑	4	5	5	5
9	9	↑	5	5	5	5
10	10	↑	5	5	5	5
11	11	↑	5	5	4	5
12	12	↑	5	5	4	5
13	4	なし	1	2	2	2
14	5	↑	2	1	1	1
15	6	↑	5	1	1	1
16	7	↑	4	4	3	5
17	8	↑	4	4	4	5

【0198】実施例1と同様な効果が得られた。

【0199】(実施例3)固有粘度0.68のポリエチレンテレフタレートを280℃で熔融しキャストイングドラム上に静電印可させながら押し出しし約膜厚1mmのPETシートを得た。

【0200】このシートを75℃に予熱させた後に、赤外ヒーターで加熱しながら縦方向に3.3倍に延伸した。この後テンター内で80℃に予熱した後に、横方向に3.4倍延伸し220℃で熱固定しながら横方向に約3%緩和させることにより膜厚100μmのPETフィ

ルムを得た。

【0201】得られたPETフィルム上に、 $23\text{w/m}^2$ 分のコロナ放電を施した後に、下引加工液2を乾燥膜

ゼラチン

メチルセルロース

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ

2, 4-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジンソーダ 0.3g

純水で100gに仕上げた加工液を乾燥膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるように設け $140^\circ\text{C}$ で更に乾燥させた。

【0203】同様にして反対面にも同様の下引層を設けた。

【0204】この一部は、急冷し一部は、冷却を $50^\circ\text{C}$ でとめ3日間保温した。

【0205】

【表6】

試料 No	下引加工液2 No.	熱処理	加工液	膜付き		
				下引層	加工液	乳剤
1	1	あり	1	5	5	5
2	2	↑	1	5	4	5
3	3	↑	1	5	5	4
4	4	↑	3	4	4	4
5	5	↑	4	4	3	2
6	6	↑	5	2	2	2
7	7	↑	4	5	5	5
8	8	↑	4	5	5	5
9	9	↑	5	5	5	5
10	10	↑	5	5	5	5
11	11	↑	5	5	5	5
12	12	↑	5	5	5	5
13	13	↑	5	5	5	5
14	3	なし	1	2	2	2
15	4	↑	2	2	2	3
16	5	↑	3	3	3	3
17	8	↑	4	4	4	5
18	9	↑	4	4	4	4

ゼラチン

メチルセルロース

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ

2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ  
-1, 3, 5-トリアジンソーダ

純水で100gに仕上げた加工液を片面の乾燥膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるように設け $140^\circ\text{C}$ で更に乾燥させた。

【0210】この一部は、急冷し一部は、冷却を $50^\circ\text{C}$

厚が、 $1\mu\text{m}$ となるように設け、 $140^\circ\text{C}$ で乾燥した。

【0202】更にこの上に $18\text{w/m}^2$ 分のコロナ放電を施した後に

1g

0.5g

0.05g

0.3g

【0206】実施例1と同様な効果が得られた。

【0207】(実施例4)押出機で $330^\circ\text{C}$ で重合例により得られたSPSペレットを溶融押出した。この溶融ポリマーをパイプを通じて押し出しダイに押し出した。そしてダイスリットより冷却したキャスティングドラムに静電印加させながら押し出して冷却することにより膜厚 $1000\mu\text{m}$ のSPS未延伸シートを得た。

【0208】作製したシートを $115^\circ\text{C}$ で予熱した後に縦方向に3.3倍延伸した。この両面にコロナ放電を施した後に、イオン風を吹き付け表7に示す下引加工液2を製膜後の膜厚が $0.15\mu\text{m}$ となるように押し出しコーターで塗布してテンター内で $100^\circ\text{C}$ で予熱する間に乾燥させ、さらに $130^\circ\text{C}$ で横方向に3.3倍延伸した。更にやや横方向に緩和させながら $225^\circ\text{C}$ で熱固定し $100\mu\text{m}$ のSPSフィルムを得た。

【0209】更にこの両面上に $18\text{w/m}^2$ 分のコロナ放電を施した後に

1g

0.5g

0.05g

0.3g

でとめ3日間保温した。

【0211】以下実施例1と同様に評価した。

【0212】

【表7】

試料 No	下引加工液2 No.	熱処理	ブロッキグ	膜付き		
				下引層	ブロッキグ	乳剤
1	1	あり	1	5	5	5
2	2	↑	1	5	5	5
3	3	↑	1	5	4	4
4	4	↑	2	4	4	5
5	5	↑	4	4	3	4
6	6	↑	5	3	2	3
7	7	↑	4	5	5	5
8	8	↑	4	5	5	5
9	9	↑	5	5	5	5
10	10	↑	5	5	5	5
11	11	↑	5	5	5	5
12	12	↑	5	5	5	5
13	13	↑	5	5	5	5
14	3	なし	1	3	2	3
15	4	↑	1	2	1	1
16	5	↑	1	3	3	3
17	8	↑	4	5	4	4
18	9	↑	4	5	4	5

【0213】下引液塗布後延伸しても、同様の良好な効果が得られることが判った。

【0214】

【発明の効果】支持体とハロゲン化銀写真層との接着性および耐ブロッキグ性を同時に満足する下引層を形成し、寸度安定性の高い支持体を得ることができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G03C 1/795  
1/81

識別記号 庁内整理番号

FI  
G03C 1/795  
1/81

技術表示箇所

(72)発明者 倉地 育夫  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72)発明者 山内 正好  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内